

ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ НАНО-ZrO₂+НАНО-SiO₂+H₂O ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ

Т. Н. Агаев*, Н. Н. Гаджиева, С. З. Меликова

УДК 620.3;539.166.2

Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
AZ 1143, Баку, ул. Б. Вагабзаде, 9, Азербайджан; e-mail: agayevteymur@rambler.ru

(Поступила 3 апреля 2017)

Методом ИК-фурье-спектроскопии изучено радиационное разложение воды в системе нано-ZrO₂+нано-SiO₂+H₂O при комнатной температуре ($T = 300$ K) под воздействием γ -квантов. Показано, что адсорбция воды в наноксидах циркония и кремния происходит по молекулярному и диссоциативному механизмам. Зарегистрированы промежуточно-активные продукты радиационно-гетерогенного разложения воды — гидриды циркония и кремния, гидроксильные группы. Изменение соотношения нанопорошков ZrO₂ и SiO₂ приводит к уменьшению радиационно-каталитической активности по сравнению с исходным ZrO₂.

Ключевые слова: наноксиды циркония и кремния, вода, радиационное разложение, γ -квант, ИК-фурье-спектроскопия, радиационно-химический выход $G(H_2)$.

The radiation decomposition of water in a nano-ZrO₂+nano-SiO₂+H₂O system at $T = 300$ K under the action of gamma-radiation is studied by Fourier-transform IR spectroscopy. It is shown, that water adsorption in Zr and Si nanooxides happens by the molecular and dissociative mechanisms. Intermediate active products of the radiation-heterogeneous water decomposition are registered including Zr and Si hydrides, hydroxide groups. It is shown that changes in the ratio of ZrO₂ and SiO₂ nanopowders result in a decrease of the radiation-catalytic activity comparing to the initial ZrO₂.

Keywords: Zr and Si nanooxides, water, radiation decomposition, γ -quanta, Fourier-transform IR spectroscopy, radiation-chemical yield $G(H_2)$.

На основе исследований радиолиза воды с участием ряда дисперсных оксидов металлов под воздействием γ -излучения установлено, что применение нанопорошковых оксидов (ZrO₂, SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ и др.) в качестве катализаторов значительно увеличивает скорость накопления молекулярного водорода [1—4]. При этом резко возрастает радиационно-химический выход H₂ по сравнению с выходами как гомогенного, так и гетерогенного процесса разложения H₂O, в котором в качестве катализаторов используются микроразмерные оксиды [5—7]. Среди этих наноксидов наиболее перспективными представляются диоксиды циркония (ZrO₂) и кремния (SiO₂), так как они являются селективными катализаторами для радиационно-гетерогенных процессов [6, 7]. Для выявления механизма радиационно-каталитического действия оксидных катализаторов в процессах радиолиза воды применялись различные методы, в том числе спектроскопические [8, 9]. В частности, методом ИК-фурье-спектроскопии изучено радиационно-термическое разложение воды в нано-ZrO₂ в интервале температур 300—673 K [9]. Зарегистрированы промежуточные продукты радиационно-гетерогенного разложения воды: ион-радикалы молекулярного кислорода, перекиси водорода, гидрид циркония и гидроксильные группы. Методом ИК спектроскопии изучен также гидроксильный покров и электронно-акцепторные свойства самого нано-ZrO₂ [4]. В работе [10] рассмотрены влияние γ -радиации на нано-

FOURIER-TRANSFORM IR SPECTROSCOPY OF THE NANO-ZrO₂+NANO-SiO₂+H₂O SYSTEMS EXPOSED TO GAMMA-RADIATION

T. N. Agayev*, N. N. Gadzhieva, S. Z. Melikova (Institute of Radiation Problems, National Academy of Sciences of Azerbaijan, 9 B. Vahabzade Str., AZ1143, Baku, Azerbaijan; e-mail: agayevteymur@rambler.ru)

SiO₂ и изменение полос поглощения ОН-групп и молекул воды при комнатной температуре и дозе облучения 25—200 кГр. Однако в литературе фактически отсутствуют спектроскопические данные по радиационному разложению воды в смеси нано-ZrO₂+нано-SiO₂+H₂O.

В настоящей работе представлены результаты ИК-фурье-спектроскопических исследований радиационного разложения воды в гетерогенной системе нано-ZrO₂+нано-SiO₂+H₂O при комнатной температуре ($T = 300$ К) под воздействием γ -квантов с целью установления роли промежуточно активных частиц (ион-радикальных групп) в этих процессах. Соотношение нанопорошков нано-ZrO₂ + нано-SiO₂ варьировалось: 0.1 г + 0.1 г, 0.05 г + 0.15 г и 0.15 г + 0.05 г.

Сведения о влиянии второго компонента на поверхностные физико-химические и радиационно-каталитические свойства бинарной системы нано-ZrO₂+нано-SiO₂ ограничены. Поэтому для выявления влияния взаимодействия между компонентами на радиационно-каталитические свойства исследована кинетика процессов получения водорода при гетерогенном радиоллизе воды в зависимости от соотношения компонентов в системе нано-ZrO₂+нано-SiO₂.

Нами использованы нанопорошки ZrO₂ и SiO₂ чистотой 99.9 % (Sky Spring Nanomaterials) с частицами размерами $d = 20$ — 30 и 20 — 60 нм. Рентгенофазовым методом установлено, что образец ZrO₂ обладает моноклинной центрально-симметричной кристаллической структурой [2]. Перед адсорбцией образцы диоксидов циркония и кремния подвергались термовакuumной обработке при $T = 673$ К и давлении 10^{-3} Па в течение 8 ч для очистки от органических загрязнений и дегидроксилирования поверхности. Контроль за чистотой поверхности осуществлялся по интенсивности полос, обусловленных водой и углеводородными загрязнениями.

ИК-фурье-спектры поглощения зарегистрированы на спектрометре Varian 640IR в диапазоне 4000 — 400 см⁻¹ при комнатной температуре. Для этого из нанопорошков ZrO₂ и SiO₂ прессовались таблетки толщиной 50 — 100 мкм. ИК спектры образцов измерены в специальной кварцевой кювете с окнами из CaF₂, позволяющей получить спектры адсорбированной воды, разлагаемой под действием γ -излучения [2]. При перекрывании полос, относящихся к различным формам адсорбированной воды, проведено разложение суммарного контура на индивидуальные компоненты по методике [1].

Адсорбатом служила бидистиллированная вода, из которой посторонние газы удалялись многократным вымораживанием в ловушке с жидким азотом с последующей откачкой. Адсорбция паров воды изучена по методике [2]. Радиационное разложение воды в системе нано-ZrO₂+нано-SiO₂+H₂O проведено при комнатной температуре ($T = 300$ К). Образцы облучались на изотопном источнике ⁶⁰Со мощностью дозы $dD_\gamma/dt = 0.20$ Гр/с. Дозиметрия источника проведена ферросульфатным и метановым дозиметрами [4]. Поглощенная доза облучения в исследуемых системах определена сравнением электронных плотностей. Время облучения $\tau = 15$ ч ($D_\gamma = 10.8$ кГр).

ИК спектры нано-ZrO₂, нано-SiO₂ и системы (0.1 г нано-ZrO₂)+(0.1 г нано-SiO₂)+H₂O до и после адсорбции воды при воздействии γ -облучения приведены на рис. 1. γ -Облучение указанной системы проведено дозой 10.8 кГр при $T = 300$ К. Как видно из рис. 1 (кривые 1, 2), поверхности нано-ZrO₂ и нано-SiO₂, прошедшие термовакuumную термообработку, чистые, так как в их спектрах отсутствуют полосы поглощения (ПП), обусловленные наличием воды и углеводородных загрязнений [3]. В спектрах в области решеточных колебаний нано-ZrO₂ (800 — 400 см⁻¹) обнаруживаются ПП с максимумом при 745 см⁻¹ и дублет 490 и 410 см⁻¹ (кривая 1). ПП 745 и 490 см⁻¹ относятся к асимметричным колебаниям Zr—O₂—Zr и валентным Zr—O [5]. В области решеточных колебаний нано-SiO₂ (1400 — 400 см⁻¹) в спектрах обнаруживаются ПП с максимумами 472 , 798 , 1095 см⁻¹ (кривая 2), которые относятся к симметричным и асимметричным валентным колебаниям Si—O и Si—O₂—Si. Изменение соотношения нанопорошков ZrO₂ и SiO₂ сопровождается перераспределением интенсивностей ПП Zr—O и Si—O. В необлученной гетеросистеме после адсорбции воды на поверхности диоксидов циркония и кремния в области валентных колебаний ОН-групп появляются ПП, указывающие на протекание адсорбции молекулярной формы (интенсивные широкие полосы с максимумами при 3240 и 3280 см⁻¹ в области 3500 — 3000 см⁻¹) и диссоциативной хемосорбции (сравнительно узкие полосы с максимумами 3450 , 3475 , 3520 , 3580 см⁻¹) (кривая 3). Протекание адсорбции двух видов подтверждается также присутствием ПП в области деформационных колебаний ОН с максимумами при 1610 , 1630 , 1640 и 1680 см⁻¹.

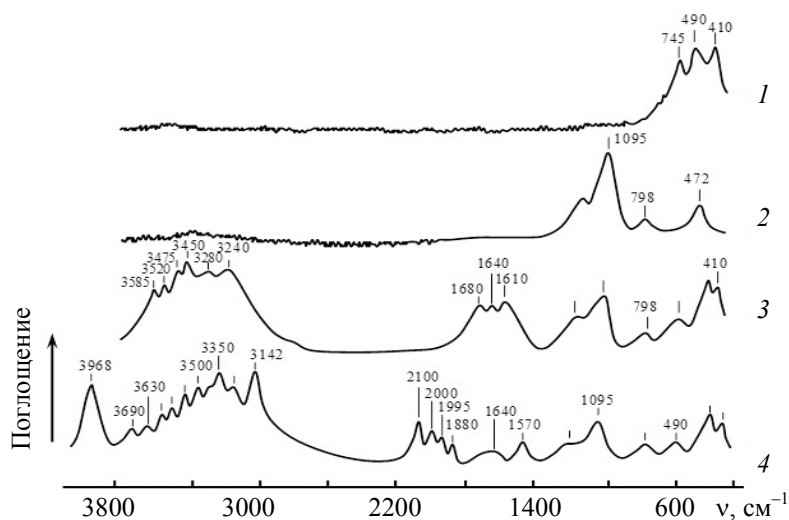


Рис. 1. ИК-фурье-спектры nano-ZrO₂ (1), nano-SiO₂ (2) и системы (0.1 г nano-ZrO₂)+(0.1 г nano-SiO₂)+H₂O до (3) и после воздействия γ -радиации (4)

Облучение гетеросистемы (0.1 г nano-ZrO₂)+(0.1 г nano-SiO₂)+H₂O γ -квантами при комнатной температуре (300 K) приводит к радиационному разложению воды и образованию промежуточно-активных продуктов разложения (кривая 4). Среди них наиболее интересны поверхностные гидриды циркония и кремния. Так, в области частот 2000—1700 см⁻¹ появляются ПП с максимумами 2100, 2000, 1995 и 1880 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям Zr-H (1995, 1880 см⁻¹) и Si-H (2100, 2000 см⁻¹) и указывающие на образование поверхностных гидридов циркония и кремния типов ZrH, ZrH₂, SiH, SiH₂ [6], среди которых наиболее стабильными формами являются ZrH₂ и SiH₂. К сожалению, нам не удалось зарегистрировать ПП кислородсодержащих промежуточных поверхностных частиц разложения воды, так как они перекрываются с ПП валентных колебаний Si-O (1200—900 см⁻¹).

Изменения в области валентных колебаний OH-групп, связанные с радиационным разложением воды в гетерогенной системе nano-ZrO₂+nano-SiO₂+H₂O, представлены на рис. 1. В ИК спектрах поглощения образцов nano-ZrO₂+nano-SiO₂+H₂O с адсорбированной водой в области валентных колебаний OH-групп и воды ($\nu = 4000\text{—}3000$ см⁻¹) наблюдаются ПП водородосвязанных групп с максимумами 3580, 3520, 3475, 3450 см⁻¹, а также адсорбированных молекул воды при 3280 и 3240 см⁻¹.

Радиационное разложение воды при комнатной температуре сопровождается уменьшением интенсивности ПП молекулярной воды, появлением ПП водородосвязанных OH-групп при 3350, 3500 см⁻¹, а также новых ПП при 3630 и 3690 см⁻¹. Последние ПП относятся к изолированным OH-группам. Как известно, основные продукты радиолитического разложения воды в нанопорошковых системах оксидов — молекулярный кислород [O₂] и водород [H₂] [1—5]. Кроме газообразного состояния эти молекулы частично адсорбируются на поверхности нанопорошков оксидов циркония и кремния. Анализ спектров разложения воды в γ -облученной системе (0.1 г nano-ZrO₂)+(0.1 г nano-SiO₂)+H₂O показывает, что в них наблюдаются новые ПП при 1570, 3142 и 3968 см⁻¹. Возможно, ПП при 1570 и 3142 см⁻¹ относятся к адсорбированным молекулам [O₂] в незаряженной форме [13]. Наноструктура порошков ZrO₂ и SiO₂ позволяет обнаружить наряду с основной ПП ($\nu_1 = 1570$ см⁻¹) поверхностно-адсорбированного молекулярного кислорода и ее обертона ($\nu_{об} = 2\nu_1 = 3142$ см⁻¹). ПП при $\nu_{об} = 3968$ см⁻¹ относится к поверхностно-адсорбированному молекулярному водороду [H₂]_{адс} [13]. Изменение содержания нанопорошков ZrO₂ и SiO₂ приводит к перераспределению интенсивностей ПП, что связано с изменением средних значений удельной поверхности смеси нанопорошков.

В табл. 1 приведены экспериментальные радиационно-химические выходы молекулярного водорода $G(\text{H}_2)$ в зависимости от соотношения нанопорошков ZrO₂ и SiO₂. Наибольшее значение $G(\text{H}_2)$ — при концентрации 75 мас.% nano-ZrO₂ (в системе (0.15 г nano-ZrO₂)+(0.05 г nano-SiO₂)+H₂O), что связано с наибольшей активностью поверхностно-активных центров типа Zr⁴⁺.

Т а б л и ц а 1. Радиационно-химические выходы молекулярного водорода при различных соотношениях нанопорошков нано-ZrO_2 и нано-SiO_2 в системе $\text{нано-ZrO}_2+\text{нано-SiO}_2+\text{H}_2\text{O}$

Образец	$G_{\text{экс}}(\text{H}_2)$, молекул/100 эВ
нано- $\text{ZrO}_2+\text{H}_2\text{O}$	13.5
нано- $\text{SiO}_2+\text{H}_2\text{O}$	3.2
(0.15 г нано- ZrO_2)+(0.05 г нано- SiO_2)+ H_2O	11
(0.1 г нано- ZrO_2)+(0.1 г нано- SiO_2)+ H_2O	8.8
(0.05 г нано- ZrO_2)+(0.15 г нано- SiO_2)+ H_2O	4.5

Таким образом, показана возможность применения метода ИК-фурье-спектроскопии для изучения радиационных процессов в гетерогенной системе $\text{нано-ZrO}_2+\text{нано-SiO}_2+\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре под воздействием γ -квантов. Выявлено, что адсорбция воды в наноксидах циркония и кремния протекает по молекулярным и диссоциативным механизмам. Облучение указанной гетеросистемы при поглощенной дозе 10.8 кГр приводит к радиационно-химическому разложению H_2O . В отличие от гомогенной фазы радиолиз воды в присутствии наноксидов циркония и кремния сопровождается образованием промежуточных продуктов разложения поверхностных гидридов $\text{Zr}(\text{Si})$ и гидроксильных групп. Определены радиационно-химические выходы H_2 . Показано, что изменение соотношения нанопорошков ZrO_2 и SiO_2 вызывает изменение радиационной активности гетеросистемы $\text{нано-ZrO}_2+\text{нано-SiO}_2+\text{H}_2\text{O}$.

- [1] Н. Miyata, K. Fuji, S. Inui, Y. Kuvakova. Appl. Spectr., **40**, N 8 (1986) 1177
- [2] А. А. Гарибов, Т. Н. Агаев, Г. Т. Иманова, С. З. Меликова, Н. Н. Гаджиева. Химия высоких энергий, **48**, № 3 (2014) 239—243
- [3] А. А. Гарибов, Х. Б. Гезалов, Г. З. Велибекова. Химия высоких энергий, **21**, № 6 (1987) 505—510
- [4] А. К. Пикаев. Дозиметрия в радиационной химии, Москва, Наука (1975)
- [5] S. Seino, R. Fujimoto, T. A. Yamamoto. Mater. Res. Soc. Sump. Proc. (1999) 505
- [6] S. Sutoshi, T. A. Yamamoto, R. Fujimoto. J. Nucl. Sci. Technol., **38**, N 5 (1989) 633—636
- [7] A. Cesal, O. Hauta, A. Macovei. Rev. Roum. Chim., **23**, N 9 (2008) 875—880
- [8] N. G. Petrik, A. B. Alexandrov, A. I. Vall. J. Phys. Chem. B, **105** (2001) 5935—5944
- [9] S. H. Ranjan, R. G. Ranga. Mater. Ici. Ind. Acad. Sci., **23**, N 5 (2000) 349—354
- [10] A. G. Perez-Luna, A. L. Martinez-Hernandez, G. M. Barrera, C. V. Santes. Adv. Mater. Lett., **7**, N 2 (2016) 156—162
- [11] А. А. Давыдов. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов, Новосибирск, Наука (1984) 27—30
- [12] Х. Б. Гезалов, А. А. Гарибов, Р. Д. Касумов, А. М. Гасанов, М. М. Алиев. Химия высоких энергий, **23**, № 5 (1989) 472—473
- [13] А. Н. Харламов, Н. А. Зубарева, Е. В. Лунина. Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия, **39**, № 1 (1998) 29—33